

**This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE

INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE



(11) 1.576.427

## BREVET D'INVENTION

- (21) N° du procès verbal de dépôt ..... 147.927 - Paris.  
(22) Date de dépôt ..... 12 avril 1968, à 13 h 20 mn.  
Date de l'arrêté de délivrance ..... 23 juin 1969.  
(46) Date de publication de l'abrégé descriptif au  
*Bulletin Officiel de la Propriété Industrielle.* 1<sup>er</sup> août 1969 (n° 31).  
(51) Classification internationale ..... C 08 f.

- (54) Procédé de préparation d'homopolymères saponifiés d'acétate de vinyle et de copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle.

- (72) Invention :

- (71) Déposant : Société dite : KURASHIKI RAYON CO., LTD., résidant au Japon.

Mandataire : André Netter, 40, rue Vignon, Paris (9<sup>e</sup>).

- (30) Priorité conventionnelle :

- (32) (33) (31) Brevet déposé au Japon le 12 avril 1967, n° 23.321/1967 au nom de la demanderesse.

Cette invention a pour objet un procédé de préparation d'homopolymères saponifiés d'acétate de vinyle ou de copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle.

L'invention a pour objet plus particulier un nouveau procédé de préparation d'acétate de polyvinyle saponifié ou de copolymère d'acétate de vinyle et d'éthylène ne contenant pas plus de 80 moles % d'éthylène, ce procédé consistant à polymériser l'acétate de vinyle ou un mélange d'acétate de vinyle et d'éthylène dans un solvant organique par le procédé de polymérisation en solution, à séparer le polymère formé du solvant organique et de l'acétate de vinyle n'ayant pas réagi, et à saponifier le polymère.

On obtient normalement l'alcool de polyvinyle, ou des copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle saponifiés en saponifiant des homopolymères ou des copolymères d'acétate de vinyle. Dans ce cas, s'il reste dans le mélange réactif de polymérisation de l'acétate de vinyle n'ayant pas réagi, le polymère saponifié est coloré de façon non acceptable.

Afin d'éviter ce phénomène, il est souhaitable d'augmenter la transformation d'acétate de vinyle dans la réaction de polymérisation jusqu'au voisinage de 100% et d'utiliser ce produit de polymérisation comme produit de départ dans la réaction de saponification. Cependant, cette polymérisation complète exige un temps extrêmement long et par conséquent non rentable du fait que la vitesse de réaction décroît avec la transformation d'acétate de vinyle et devient très petite lorsque la transformation est voisine de 100%.

En conséquence, on a proposé de remplacer le monomère dans le mélange réactif avec solvant avant achèvement de la polymérisation, ceci étant obtenu par exemple comme suit: on amène de façon continue une solution d'acétate de

polyvinyle contenant un monomère n'ayant pas réagi dans la partie supérieure d'une colonne de rectification, tandis qu'une vapeur alcoolique est fournie dans la colonne à partir du bas. Ainsi, à partir du haut, on récupère une solution alcoolique d'acétate de vinyle et on obtient à partir du bas  
5 une solution alcoolique d'acétate de polyvinyle, c'est-à-dire que l'acétate de vinyle est remplacé par l'alcool.

Cependant, dans le procédé précédent, si l'on utilise comme alcool un méthanol ou un éthanol, l'acétate de vinyle ainsi  
10 remplacé contient de très petites quantités d'aldéhyde et d'esters d'acide acétique formés par la réaction avec cet alcool. En conséquence, le recyclage d'un tel acétate de vinyle provoque l'accumulation d'impuretés dans l'acétate, ce qui à son tour abaisse le taux de transformation du pro-  
15 duit en acétate de polyvinyle, et provoque ainsi la coloration des polymères du produit.

Pour les raisons précédentes, il est facile de comprendre que, dans la préparation de l'acétate de polyvinyle ou d'un copolymère d'acétate de vinyle et d'éthylène, si la  
20 réaction est suspendue alors qu'elle n'est pas terminée et que l'on récupère de l'acétate de vinyle n'ayant pas réagi dans le mélange réactif, le monomère d'acétate de vinyle devra soigneusement être isolé et purifié avant d'être recyclé.

La simple distillation ne suffit pas à séparer et  
25 à purifier le monomère d'acétate de vinyle du fait que, si l'on utilise un alcool de rang inférieur tel que le méthanol ou l'éthanol comme solvant organique dans la préparation d'acétate de polyvinyle ou d'un copolymère d'acétate de vinyle et d'éthylène, l'alcool forme avec l'acétate de vinyle  
30 un mélange azéotropique. Dans ce cas, la séparation de l'acétate de vinyle de l'alcool est obtenue par distillation extractive, en utilisant l'eau comme agent de séparation.

En outre, l'acétate de vinyle ainsi récupéré doit être ultérieurement distillé pour le débarrasser de ses impuretés telles que des aldéhydes, l'acétate de méthyle ou l'acétate d'éthyle, etc. Cette distillation extractive et toute distillation complémentaire implique des dépenses considérables

et ne sont pas acceptables comme procédés industriels.

L'inconvénient précédent est en fait éliminé par la présente invention. En conséquence, le but de cette invention est de procurer un procédé économiquement avantageux pour préparer un nouvel homopolymère de rang élevé d'acétate de vinyle ou un copolymère d'acétate de vinyle et d'éthylène, saponifiés et incolores, procédé dans lequel on empêche la perte d'acétate de vinyle, on supprime complètement les procédés précédents de purification de l'acétate de vinyle et dans lequel, en outre, la température nécessaire est diminuée.

D'autres buts de l'invention apparaîtront dans la description qui suit.

On atteint les buts et avantages précédents de l'invention par un procédé consistant à polymériser l'acétate de vinyle seul, ou en combinaison avec l'éthylène dans un solvant organique, en présence d'un catalyseur de polymérisation pour former de l'acétate de polyvinyle ou des copolymères d'acétate de vinyle et d'éthylène ne contenant pas plus de 80 moles % d'éthylène, à évaporer le solvant organique en chauffant le mélange réactif, à ajouter au polymère résultant un alcool aliphatique saturé de rang inférieur, et à saponifier le produit en présence d'un catalyseur alcalin, formant ainsi un acétate de polyvinyle ou un copolymère d'acétate de vinyle et d'éthylène complètement ou partiellement saponifié, le procédé étant caractérisé en ce que la polymérisation est effectuée dans un butanol tertiaire comme solvant organique, jusqu'à ce que la transformation de l'acétate de vinyle en

polymère atteint de 15 à 90% en poids, et en ce qu'on ajoute de l'acétate cuprique normal ou basique au mélange réactif pour être chauffés ensemble en sorte que le butanol tertiaire et le monomère d'acétate de vinyle sont évaporés et récupérés.

5 Le procédé considéré sera expliqué ci-après en plus amples détails et en considérant les phases successives, par comparaison avec les procédés conventionnels :

(1) préparation de l'acétate de polyvinyle ou du copolymère d'acétate de vinyle et d'éthylène :

10 On connaît le procédé de polymérisation en solution de l'acétate de vinyle seul, ou en combinaison avec l'éthylène, dans un solvant organique tel que le méthanol, en présence d'un catalyseur de polymérisation. Par exemple, on utilise comme catalyseur l'un des produits suivants : composés azotés  
15 formant des radicaux libres par décomposition thermique, tels que  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -azo-isobutyronitrile,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -azobis ( $\alpha$ ,  $\gamma$ -diméthylvaléronitrile),  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -azo-dinitrile d'acide diisobutyrique, etc ; et des peroxydes organiques tels que le peroxyde de benzoyle et le peroxyde de lauroyle.

20 Conformément à l'invention, dans la préparation de l'acétate de polyvinyle ou de copolymères d'acétate de vinyle et d'éthylène ne contenant pas plus de 80 moles % d'éthylène (ces produits seront ci-après dénommés par abréviation copolymères d'acétate de vinyle et d'éthylène) par polymérisation  
25 de l'acétate de vinyle seul ou en combinaison avec l'éthylène dans un solvant organique en présence de l'un quelconque des catalyseurs connus précédents, on utilise comme solvant organique le butanol tertiaire et la réaction de polymérisation est suspendue lorsque la transformation d'acétate de vinyle  
30 en polymère atteint 15 à 90% en poids.

La phase de polymérisation conforme à l'invention peut s'effectuer par exemple en remplissant un récipient de polymérisation de butanol tertiaire et de l'un quelconque

des catalyseurs précédents, en ajoutant une quantité prédéterminée d'acétate de vinyle et en chauffant l'ensemble à 40-60°C, normalement à la pression ambiante. On peut utiliser des pressions supérieures si on le désire. Pour copolymériser de l'acétate de vinyle avec de l'éthylène, on ajoute une quantité prédéterminée d'éthylène au mélange de polymérisation précédent d'acétate de vinyle, en fonction du taux de copolymérisation souhaité, la pression d'éthylène étant réglée de façon appropriée. Le taux de copolymérisation est déterminé par des facteurs tels que la température de polymérisation, la pression d'éthylène et le rapport quantitatif entre l'acétate de vinyle et l'éthylène dans le mélange. Ces conditions spécifiques peuvent être aisément déterminées par l'expérimentation.

La limite inférieure du rapport du butanol tertiaire, qui est le solvant, à l'acétate de vinyle, est déterminée par la quantité minimale nécessaire de solvant pour l'avancement régulier de la polymérisation, tout en empêchant ou en réduisant la formation de polymères à liaisons transversales, l'accroissement de la viscosité dans le mélange réactif et les difficultés d'évacuer la chaleur de polymérisation provoquée par une viscosité élevée. Par ailleurs, la limite supérieure est déterminée par le facteur économique, c'est-à-dire le point après lequel le rendement volumétrique du récipient de polymérisation ne peut plus atteindre une valeur pratique. Le rapport souhaitable de butanol tertiaire au monomère d'acétate de vinyle varie en poids de 0,1 à 7.

De façon usuelle, dans la majorité des cas, on utilise le méthanol comme solvant organique dans la polymérisation de l'acétate de vinyle à l'échelle industrielle, du fait qu'il est le moins coûteux et que les solutions d'acétate de polyvinyle dans le méthanol ont des viscosités faibles facilitant le transport. Il a cependant été trouvé que le solvant méthanol présente un certain nombre d'incon-

vénients et que l'utilisation du butanol tertiaire permet d'obtenir des avantages surprenants.

(2) Séparation du monomère d'acétate de vinyle et du solvant organique du polymère obtenu :

- 5 Conformément à l'invention, le mélange réactif résultant de la polymérisation précédente est ensuite chauffé de façon que le butanol tertiaire et l'acétate de vinyle n'ayant pas réagi soient évaporés et récupérés par condensation, ce qui permet de les séparer de l'acétate de polyvinyle ou du copolymère  
10 d'acétate de vinyle et d'éthylène formé dans la polymérisation précédente.

Le chauffage du mélange de polymérisation peut s'effectuer à une température supérieure au point d'ébullition de l'acétate de vinyle à la pression de réaction, mais inférieure à 150°C. En outre, on peut effectuer le chauffage,  
15 soit à la pression atmosphérique, soit à une pression réduite. En bref, le chauffage peut s'effectuer à une température quelconque pour laquelle le butanol tertiaire et l'acétate de vinyle s'évaporent efficacement et pour laquelle la réaction entre l'acétate de vinyle et le butanol tertiaire ne se déclenche pratiquement pas.  
20

On peut utiliser pour le chauffage tout récipient habituellement utilisé pour traiter les matériaux très visqueux. On peut par exemple utiliser un évaporateur à film  
25 mince ou un appareil avec un racleur pour concentrer des matériaux à haute viscosité.

Comme décrit précédemment, le mélange réactif contient encore une quantité considérable d'acétate de vinyle monomère. En conséquence, conformément à l'invention, on  
30 ajoute de l'acétate cuprique normal  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$  ou de l'acétate cuprique basique  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{CuO}]$  au mélange réactif avant le chauffage, selon un pourcentage en poids du mélange de  $1.10^{-5}$  à  $5.10^{-1} \%$ , de préférence de  $1.10^{-4}$  à



5.10<sup>-2</sup> % en poids du dernier. Ainsi, pendant le chauffage ultérieur du mélange pour évaporer et en récupérer l'acétate de vinyle monomère et le butanol tertiaire, on empêche efficacement la polymérisation de l'acétate de vinyle; en outre, la réaction entre l'acétate de vinyle et le butanol tertiaire n'a pas lieu, même en présence du sel de cuivre ci-dessus mentionné. En conséquence, on empêche pratiquement la formation accessoire d'aldéhydes et d'esters d'acide acétique. En conséquence, la saponification de l'acétate de polyvinyle ou du copolymère d'acétate de vinyle et d'éthylène ainsi séparé produira des produits blancs purs sans coloration désagréable. En outre, le mélange liquide d'acétate de vinyle monomère et de butanol tertiaire récupérés ne contient pratiquement pas de produits accessoires et peut être recyclé jusqu'au système de polymérisation sans purification intermédiaire.

(3) Saponification de l'acétate de polyvinyle ou du copolymère d'acétate de vinyle et d'éthylène.

Conformément à l'invention, l'acétate de polyvinyle ou le copolymère d'acétate de vinyle et d'éthylène ainsi séparé dans la phase précédente est transformé en une solution homogène ou en une suspension dans laquelle le polymère est uniformément réparti, en lui ajoutant une quantité au moins équimoléculaire, de préférence au moins deux moles par mole ayant les radicaux d'acide acétique dans le polymère, d'un alcool aliphatique saturé de 1 à 4 atomes de carbone, et encore un autre solvant organique si nécessaire, conformément à la pratique usuelle. On ajoute alors à la solution la quantité nécessaire d'alcali pour saponifier entièrement ou partiellement le polymère ou le copolymère, et le produit saponifié est récupéré. Le type particulier d'alcool à ajouter au mélange réactif n'est pas essentiellement critique, pour autant qu'il peut promouvoir la réaction de saponification du polymère. On utilise normalement des alcools saturés aliphatiques ayant de 1 à 4 atomes de carbone du fait

qu'ils sont facilement disponibles et qu'on peut les manipuler facilement, et également du fait de leur bas prix. La quantité d'alcool n'est pas non plus critique pour autant qu'elle permette une récupération aisée du produit saponifié.

5 On peut utiliser comme solvant organique pouvant être éventuellement des solvants organiques aromatiques tels que le benzène, le toluène, etc. L'utilisation d'un tel solvant organique en même temps que l'alcool est utile pour améliorer la solubilité du copolymère d'acétate de vinyle et  
10 d'éthylène. Par exemple, les copolymères ne contenant pas plus de 61 moles % d'éthylène copolymérisé sont solubles dans le méthanol, mais les copolymères contenant davantage d'éthylène ne sont que partiellement solubles ou sont insolubles dans le méthanol. Dans ce dernier cas, il est souhaitable d'ajouter au méthanol un solvant organique aromatique,  
15 tel que le benzène et le toluène, afin d'améliorer la solubilité du copolymère.

Les alcalis utilisés dans la réaction de saponification sont par exemple des hydroxydes alcalins, tels que  
20 la soude et la potasse caustiques, des alcoolates de rang inférieur de métaux alcalins, tels que le méthylate et l'éthylate de sodium. La quantité d'alcali est déterminée de façon appropriée en fonction du degré souhaité de saponification et du degré de polymérisation de l'acétate de vinyle  
25 par rapport à l'éthylène. De façon générale, pour saponifier le copolymère d'acétate de vinyle et d'éthylène, il faut plus d'alcali que pour saponifier l'acétate de polyvinyle. La température préférée de saponification va de la température ambiante à 140°C.

30 L'acétate de polyvinyle ou le copolymère d'acétate de vinyle et d'éthylène entièrement ou partiellement saponifié formé dans la phase précédente de saponification peut être précipité dans le mélange réactif ou rester dissous, ou

être partiellement précipité et rester partiellement dissous dans le mélange, en fonction de facteurs tels que le degré de saponification du produit, le rapport de copolymérisation de l'acétate de vinyle à l'éthylène, etc.

5 Si tout le produit saponifié précipite, on peut le séparer par toute méthode connue de filtration. Si tout le produit, ou une partie du produit, reste encore dissous dans le liquide réactif, on ajoute un autre produit non solvant approprié au système pour provoquer la précipitation du pro-  
10 duit saponifié. Le précipité peut être récupéré par filtration. Ainsi, le produit obtenu peut être retiré de la phase liquide si nécessaire, séché et utilisé comme produit final de l'invention. La récupération du produit saponifié peut être effectuée par tous moyens connus.

15 Les caractéristiques de l'invention résident en l'utilisation d'un butanol tertiaire comme solvant organique dans la polymérisation de l'acétate de vinyle ou la copolymérisation de l'acétate de vinyle avec l'éthylène, en l'arrêt de la réaction de polymérisation au moment où 15 à 90% en  
20 poids de l'acétate de vinyle présent dans le système est transformé en polymère ou copolymère, et en le procédé de récupération du butanol tertiaire et de l'acétate de vinyle n'ayant pas réagi, du mélange réactif résultant, consistant à ajouter de l'acétate cuprique normal ou basique au mélange  
25 réactif et à chauffer le système pour évaporer et récupérer le butanol tertiaire et l'acétate de vinyle n'ayant pas réagi.

Dans le passé, dans l'évaporation pour récupérer l'acétate de vinyle n'ayant pas réagi et le solvant organique en chauffant le mélange réactif résultant de la polymérisa-  
30 tion de l'acétate de vinyle ou de la copolymérisation de l'acétate de vinyle avec l'éthylène dans un solvant organique en présence d'un catalyseur, il a été tenté d'ajouter un retardateur ou un inhibiteur de polymérisation au mélange réactif avant le chauffage afin d'empêcher la polymérisation de

l'acétate de vinyle pendant le chauffage.

Cependant, la plupart des inhibiteurs de polymérisation classiques tendent à provoquer une coloration dans les produits saponifiés provenant de l'acétate de polyvinyle et  
5 des copolymères d'acétate de vinyle et d'éthylène pendant leur saponification.

A la suite de divers essais concernant les inhibiteurs de polymérisation, on est arrivé à penser que l'acétate cuprique normal ou basique a moins tendance à provoquer une  
10 coloration et témoigne d'un effet inhibiteur de polymérisation très supérieur à celui d'autres inhibiteurs de polymérisation classiques.

Cependant, ni l'acide cuprique normal, ni l'acide cuprique basique ne peuvent éviter l'inconvénient qu'ils  
15 provoquent de façon excessive la réaction du monomère d'acétate de vinyle avec un alcool de rang inférieur tel que le méthanol, l'éthanol, le n-propanol, l'isopropanol, le n-butanol et le butanol secondaire et il en résulte une formation accrue d'esters d'acide acétique ou d'aldéhydes. En  
20 conséquence, on ne peut qu'abandonner l'utilisation de l'acétate cuprique normal, ou de l'acétate cuprique basique comme inhibiteur de polymérisation dans les systèmes de polymérisation, lorsque l'acétate de polyvinyle ou le copolymère d'acétate de vinyle et d'éthylène est préparé en utilisant comme  
25 solvant un tel alcool de rang inférieur, en dépit du fait que l'acétate cuprique normal ou l'acétate cuprique basique présente les avantages précités, eu égard à la coloration.

Néanmoins, le Demandeur a maintenant trouvé que le butanol tertiaire présente la propriété particulière qu'il  
30 ne peut réagir avec l'acétate de vinyle pour toutes les températures inférieures à 150°C, même en présence d'acétate cuprique normal ou d'acétate cuprique basique.

Ainsi, le Demandeur a trouvé que lorsqu'on utilise

le butanol tertiaire comme solvant organique de la polymérisation et l'acétate cuprique normal ou basique comme inhibiteur de polymérisation, on obtient les avantages suivants :

1. la polymérisation de l'acétate de vinyle est pratiquement  
5 empêchée pendant la phase de chauffage;
2. la réaction entre le butanol tertiaire et l'acétate de vinyle peut être très efficacement empêchée;
3. en conséquence, le mélange liquide récupéré de butanol tertiaire et d'acétate de vinyle peut être recyclé jusqu'à  
10 la phase initiale de polymérisation sans qu'il intervienne de phase de purification ;
4. la suppression de la phase de purification procure l'avantage d'une réduction de la chaleur requise; et
5. on peut obtenir des produits saponifiés incolores ou pratiquement incolores grâce à la saponification décrite précédemment.  
15

La figure 1 montre, par exemple, que la réaction de l'acétate de vinyle avec des alcools ayant de 1 à 4 atomes de carbone, par exemple le méthanol, est manifeste en présence  
20 d'acétate cuprique, tandis que la réaction est très modérée en l'absence de catalyseur. En se référant à la figure 1, les temps de réaction sont portés en abscisses et la concentration en acétate de méthyle formé dans le liquide réactif est portée en ordonnées. Les courbes A et B montrent la relation  
25 entre les quantités d'acétate de méthyle formées et les temps de réaction lorsque l'on ajoute au système respectivement 0,1% et 0,001% en poids de  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Dans les deux cas de A et B, le rapport molaire de méthanol à l'acétate de vinyle est 1 et la température de réaction est 55°C.

30 Par opposition aux résultats indiqués sur la figure 1, aucune réaction entre le butanol tertiaire et l'acétate de vinyle n'a lieu en dessous de 150°C, même en présence d'acétate cuprique normal ou basique.

Le procédé de l'invention est basé sur les découvertes précédentes en ce qui concerne le butanol tertiaire et l'acétate de vinyle et ne peut en conséquence s'appliquer à des alcools de rang inférieur, à 1 à 4 atomes de carbone, autres que le butanol tertiaire.

Une réalisation du procédé va maintenant être explicitée en se référant au schéma séquentiel représenté sur la figure 2. L'acétate de vinyle et le butanol tertiaire sont amenés au récipient de polymérisation 1 par la canalisation 12. L'éthylène arrive par la canalisation 5 et sert dans le cas de la copolymérisation de l'acétate de vinyle avec l'éthylène. La polymérisation s'accomplit dans les conditions déjà décrites et le liquide réactif est transféré à un désorbeur d'éthylène 2 par les canalisations 13 et 7, de l'acide cuprique y étant ajouté dans la canalisation 7 sous forme, par exemple, d'une solution dans le butanol tertiaire d'un acétate cuprique. Dans le cas de la copolymérisation d'acétate de vinyle et d'éthylène, pratiquement tout l'éthylène est désorbé dans le récipient 2, par exemple en abaissant la pression, et le système restant est envoyé au séparateur 3 par l'intermédiaire de la canalisation 8. Le séparateur est, par exemple, constitué par un évaporateur à film mince ou par un appareil approprié pour concentrer des substances extrêmement visqueuses, par exemple par un réacteur à paroi râclée. Le polymère ou le copolymère séparé dans l'appareil 3 est retiré par la canalisation 10. L'acétate de vinyle n'ayant pas réagi et le butanol tertiaire ainsi séparés dans l'appareil 3 sont envoyés à un condenseur 4 par la canalisation 9, et la solution condensée est recyclée par la canalisation 11, sans phase intermédiaire de purification. Le polymère, ou le copolymère, retiré est transféré au récipient de saponification 14 et dissous dans le méthanol amené par la canalisation 15. Le polymère, ou le copolymère, saponifié formé en présence d'un catalyseur alcalin, est retiré

par la canalisation 16.

Ainsi, conformément à l'invention, on obtient de façon économique un acétate de polyvinyle ou un copolymère d'acétate de vinyle et d'éthylène ne contenant pas plus de 5 80 moles % d'éthylène, saponifié à tout degré donné et incolore. Les produits entièrement ou partiellement saponifiés sont utilisés dans un domaine extrêmement large, par exemple comme matériau de départ pour des fibres, des films ou d'autres produits formés, ou comme base de peinture, etc.

10 En particulier, du fait que les produits saponifiés du copolymère ne contenant pas plus de 80 moles % d'éthylène ont une faible perméabilité à l'oxygène, on les utilise comme matériau de départ pour abriter de l'oxygène les produits façonnés, par exemple les films d'emballage 15 d'aliments, etc.

Exemples 1 et 2 et Témoins 1 - 9.

Ces exemples montrent l'excellente propriété d'inhibition de polymérisation de l'acétate cuprique normal ou basique par comparaison avec d'autres inhibiteurs connus, 20 ainsi que l'utilité de l'inhibiteur conforme à cette invention pour réduire de façon catégorique le degré de coloration de l'acétate de polyvinyle ou du copolymère d'acétate de vinyle et d'éthylène saponifié, même après traitement thermique.

On amène dans un récipient de polymérisation un mélange 25 d'acétate de vinyle et de butanol tertiaire, dans lequel le rapport en poids du butanol tertiaire à l'acétate de vinyle est 0,65, et on le copolymérise de façon continue avec de l'éthylène amené à une pression de 36 kg/cm<sup>2</sup> à 60°C en présence d'azobis-isobutyronitrile comme catalyseur. On 30 désorbe l'éthylène absorbé du mélange réactif retiré de façon continue du récipient de polymérisation. La solution

restante est constituée, en poids, de 47 parties de copolymère d'acétate de vinyle et d'éthylène, de 54 parties de butanol tertiaire et de 40 parties d'acétate de vinyle n'ayant pas réagi. On ajoute à ce mélange réactif chacun des inhibiteurs de polymérisation répertoriés sur la liste du tableau 1 selon un pourcentage  $5.10^{-3}$  % en poids de l'acétate de vinyle, et chaque mélange résultant est envoyé au séparateur de polymère. A  $110^{\circ}\text{C}$  et à 600 mm de mercure, l'acétate de vinyle n'ayant pas réagi et le butanol tertiaire ont été enlevés et on retire de façon continue le copolymère. Le pourcentage d'éthylène du copolymère est dans tous les cas 35 moles %.

Le copolymère est dissous dans le méthanol de façon que sa concentration soit 22% en poids. Après que l'on ait ajouté de la soude caustique à la solution polymère de telle façon que le rapport moléculaire de la soude caustique au groupe acétique contenu dans le copolymère soit 0,3, on effectue la saponification à une température de  $60^{\circ}\text{C}$  pendant  $2\frac{1}{2}$  heures. Le produit saponifié résultant a un degré de saponification de 98,5 moles %.

Les polymères saponifiés ainsi obtenus sont façonnés en pastilles par le procédé classique d'extrusion-fusion et on estime leur coloration par la valeur de stimulation Z qui a été mesurée par la coloration de la surface par un procédé de réflexion conformément à la norme JIS Z 8701. L'étalonnage du degré de coloration est donné sur le tableau 2.

Les pastilles polymères sont ensuite façonnées en films de 60 cm de large dans un extrudeur par fusion équipé d'une filière en forme de T, et le nombre d'yeux de poisson dans chaque film est décompté. Les résultats sont exprimés sous forme de nombre d'étalonnage en conformité avec le tableau 3. Le nombre d'yeux de poisson a la signification suivante:



Du fait que, dans la phase de séparation de l'acétate vinyle monomère n'ayant pas réagi et du butanol tertiaire, l'éthylène est déjà désorbé et éliminé, si l'effet inhibiteur de polymérisation de l'inhibiteur ajouté est faible, il se forme un homopolymère et un homo-oligomère d'acétate de vinyle qui se mélangent dans le copolymère d'acétate de vinyle et d'éthylène. En conséquence, lorsqu'on forme en film le mélange polymère saponifié, le copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle saponifié et l'homopolymère d'acétate de vinyle saponifié existent tous les deux dans le film. Du fait que ces deux polymères ne sont que faiblement compatibles, le film présente des yeux de poisson. En conséquence, le nombre d'yeux de poisson dans un film indique le degré d'efficacité de l'inhibiteur de polymérisation employé.

15

Tableau 1

Degré de coloration et effets inhibiteurs de polymérisation d'inhibiteurs de polymérisation

20

Essai	Inhibiteur de polymérisation	Degré de coloration de la pastille	Estimation du nombre d'yeux de poisson dans le film
Ex. 1	Acétate cuprique (normal)	I	I
Ex. 2	Acétate cuprique (basique)	I	I
Témoin 1	Naphténate de cuivre	IV	III
Témoin 2	Chlorure cuprique	IV	I
Témoin 3	Résinate de cuivre	IV	III
Témoin 4	Sulfate cuprique (anhydre)	IV	III
Témoin 5	Nitrate de cuivre	IV	I
Témoin 6	Acétate cuivreux	I	V

25

Témoin 7	Hydroquinone	V	IV
Témoin 8	Thiodiphenylamine	V	IV
Témoin 9	Thiourée	III	IV

Tableau 2

5	Nombre repère du degré de coloration	Valeurs de stimulation Z
	I	$45 \leq Z \leq 100$
	II	$35 \leq Z < 45$
	III	$25 \leq Z < 35$
10	IV	$15 \leq Z < 25$
	V	$0 \leq Z < 15$

Les valeurs de stimulation Z ont été obtenues par mesure de la coloration de surface des pastilles échantillons ayant une épaisseur de 8-10 mm par un procédé de réflexion conformément à la norme JIS Z 8701.

Tableau 3

	Evaluation du nombre d'yeux de poisson dans le film	Nombre d'yeux de poisson dans 100 cm <sup>2</sup> de film
	I	moins de 15
20	II	15 - 80
	III	80 -150
	IV	150 -300
	V	plus de 300

Les résultats du tableau 1 font apparaître que les acétates cupriques normaux et basiques utilisés comme inhibiteurs de polymérisation conformément à cette invention ont une action inhibitrice beaucoup plus élevée que celle d'autres inhibiteurs et qu'en même temps les copolymères saponifiés des exemples sont pratiquement incolores. Par ailleurs,

l'acétate cupreux monovalent (non prévu comme inhibiteur de polymérisation de cette invention) donne de bons résultats en ce qui concerne la coloration, mais est beaucoup plus inefficace comme inhibiteur de polymérisation. Ainsi, il ne donne pas satisfaction dans la pratique.

Exemple 3 et Témoins 10-13.

On ajoute à des mélanges équimoléculaires de divers alcools aliphatiques de rang inférieur et d'acétate de vinyle, 0,1 % en poids par rapport à chaque mélange d'acétate cuprique normal ou basique, et chaque système est chauffé à 55°C pendant 60 minutes et pendant 120 minutes. La quantité d'ester d'acide acétique ainsi formé par la réaction d'échanges d'esters entre l'acétate de vinyle et chaque alcool spécifié est déterminée. Les résultats sont montrés sur le tableau 4 suivant.

Tableau-4

Ester d'acide acétique dans le liquide réactif (pourcent en poids)

Essai	Sel cuprique Temps de réaction Solvant	Acétate cuprique normal		Acétate cuprique basique	
		60 min.	120 min	60 min.	120 min.
Ex. 3	t-butanol	traces	traces	traces	traces
Témoin 10	méthanol	11,2	13,0	10,6	12,4
" 11	éthanol	8,7	10,2	8,1	9,5
" 12	Et-propanol	7,5	9,2	7,2	8,5
" 13	butanol-secon- daire	6,1	8,3	5,8	7,6

Les résultats du tableau ci-dessus indiquent de façon claire que, en présence d'acétate cuprique normal ou basique, la réaction d'échange d'esters entre les alcools aliphatiques de rang inférieur, sauf le butanol tertiaire, et l'acétate de vinyle a lieu dans une proportion considérable, mais que le butanol tertiaire est remarquable en ce qu'aucune réaction de cette sorte n'intervient. Pour cette

raison, il est possible d'obtenir les résultats très favorables de l'invention, en utilisant simultanément le butanol tertiaire comme solvant de polymérisation et l'acétate cuprique normal ou basique ou un mélange des deux acétates comme inhibiteur de polymérisation.

Exemple 4.

On amène de l'acétate de vinyle dans un récipient de polymérisation, tandis que le mélange d'acétate de vinyle et de butanol tertiaire séparé du mélange réactif est retiré du récipient et recyclé dans ce même récipient; le rapport en poids du butanol tertiaire à l'acétate de vinyle est ajusté à 0,45. La polymérisation est effectuée de façon continue à 40°C et à la pression atmosphérique en présence de azo-bis-isobutyronitrile comme catalyseur. Le liquide réactif résultant est constitué en poids de 46 parties d'acétate de vinyle, de 45 parties de butanol tertiaire et de 54 parties d'acétate de polyvinyle. On ajoute au liquide réactif 0,001 % en poids d'acétate cuprique normal et le système est transféré dans un séparateur de polymères à 110°C et 600 mm de mercure, l'acétate de vinyle n'ayant pas réagi et le butanol tertiaire ont été enlevés et l'acétate de polyvinyle est retiré de façon continue. Le mélange d'acétate de vinyle et de butanol tertiaire récupéré à ce stade est recyclé sans purification au récipient de polymérisation.

L'acétate de polyvinyle est dissous dans le méthanol pour former une solution ayant en poids une concentration de polymère de 10%. On ajoute ensuite de la soude caustique à la solution polymère de telle façon que le rapport moléculaire de la soude caustique au groupe acétique dans le polymère soit 0,01, et l'on effectue la saponification du polymère à une température de réaction de 50°C pendant 30 minutes.

Le degré de saponification du produit est 99%.

Le taux moyen de polymérisation du produit est 5.200. Même si le rapport en poids du polymère formé au butanol tertiaire employé atteint  $10^3$ , on n'observe ni formation, ni accumulation du produit de réaction de l'acétate de vinyle et du butanol tertiaire dans le mélange recyclé d'acétate de vinyle et de butanol tertiaire. Ce produit saponifié est formé en pastilles à l'aide d'eau et la coloration de la pastille est mesurée par une méthode réfléchissant une coloration de surface conformément à JIS Z 8701. Le résultat observé sur la pastille donne une valeur de stimulation Z de 49. On n'observe aucune coloration du produit saponifié.

Exemple 5.

On répète l'exemple 4, sauf en ce qui suit : on ajoute de l'acétate cuprique basique comme inhibiteur de polymérisation jusqu'à atteindre un pourcentage de 0,01 % et on sépare de l'acétate de polyvinyle le mélange d'acétate de vinyle n'ayant pas réagi et de butanol tertiaire à 120°C et à 750 mm de mercure. Même si le rapport en poids du produit polymère au butanol tertiaire utilisé atteint  $5.10^3$ , on ne constate encore aucune accumulation de l'acétate de vinyle et du butanol tertiaire.

La valeur de stimulation Z de la pastille du produit saponifié ainsi obtenu, mesurée conformément à JIS Z 8701, est 46 et aucune coloration ne peut pratiquement être observée.

Exemple 6.

On amène de l'acétate de vinyle dans un récipient de polymérisation en combinaison avec le mélange liquide récupéré d'acétate de vinyle et de butanol tertiaire, le rapport en poids du butanol tertiaire à l'acétate de vinyle étant 0,4. La polymérisation est effectuée de façon continue sous une pression d'éthylène de 30 kg/cm<sup>2</sup> et à 57°C, en présence

d'azo-bis-isobutyronitrile comme catalyseur. Le liquide réactif retiré de façon continue du récipient de polymérisation est en premier lieu débarrassé de l'éthylène absorbé et ensuite transféré dans un séparateur de polymère. L'éthylène  
5 provenant du désorbeur est recyclé jusqu'au récipient de polymérisation. Le liquide réactif est constitué en poids de 52 parties de copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle, de 40 parties de butanol tertiaire et de 55 parties d'acétate de vinyle n'ayant pas réagi. On ajoute au liquide 0,005 %  
10 en poids d'acétate cuprique normal et le système est transféré à un séparateur de polymères. A 115°C et à 650 mm de mercure, l'acétate de vinyle n'ayant pas réagi et le butanol tertiaire ont été enlevés du système et le copolymère restant est retiré de façon continue. Le pourcentage d'éthylène du  
15 copolymère est 31,5 moles %. Le mélange liquide d'acétate de vinyle n'ayant pas réagi et de butanol tertiaire est recyclé jusqu'au récipient de polymérisation sans purification intermédiaire, comme dans le cas de l'éthylène.

Le copolymère est dissous dans le méthanol pour  
20 former une solution ayant une concentration de copolymère de 25% en poids et on ajoute à la solution de la soude caustique dans une quantité telle que le rapport de la soude caustique au groupe acétique dans le copolymère est 0,3. On effectue ensuite la saponification à 60°C pendant 3 heures.

25 Le degré de saponification du produit est 98%. La viscosité intrinsèque du copolymère saponifié mesurée dans une solution aqueuse de phénol contenant 15% en poids d'eau à 30°C, ( $\eta$ ) (les conditions de mesure de ( $\eta$ )) sont identiques ci-après) est 0,125 l/g.

30 Même si le rapport en poids du copolymère formé au butanol tertiaire utilisé atteint  $4.10^3$ , on ne décèle aucune accumulation de produits de réaction de l'acétate de vinyle et du butanol tertiaire dans le mélange liquide récupéré du séparateur de polymères.

Un film de 25 microns d'épaisseur préparé à partir du produit saponifié fait apparaître un nombre d'yeux de poisson égal à 3 dans  $100 \text{ cm}^2$ . En outre, le produit saponifié ne contient aucun alcool de polyvinyle. La valeur de stimulation Z de la pastille préparée à partir du produit saponifié, mesurée par un procédé réfléchissant la coloration de surface conformément à JIS Z 8701, est 47 et on n'observe aucune coloration sur la pastille.

Exemple 7.

On répète l'exemple 6, sauf en ce qui concerne les modifications suivantes. La pression d'éthylène est augmentée jusqu'à  $59 \text{ kg/cm}^2$ ; le rapport initial en poids du butanol tertiaire à l'acétate de vinyle est 0,55 et la quantité d'acétate cuprique normal est 0,01 % par rapport au liquide réactif. Le liquide réactif débarrassé de l'éthylène est constitué en poids de 79 parties de copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle, de 55 parties de butanol tertiaire et de 45 parties d'acétate de vinyle n'ayant pas réagi. Le pourcentage d'éthylène dans le copolymère est 57,2 moles % et le degré de saponification du produit est 97%. Le produit saponifié a un ( $\eta$ ) de 0,083 l/g.

La valeur de stimulation Z de la pastille préparée à partir du produit saponifié mesurée de la même façon que dans l'exemple 6 est 48.

Même lorsque le rapport en poids du copolymère incolore au butanol tertiaire utilisé atteint  $2 \cdot 10^3$ , on ne peut déceler aucune accumulation de produits de réaction de l'acétate de vinyle avec le butanol tertiaire dans le mélange liquide récupéré du séparateur de polymères. Le produit saponifié ne contient non plus aucun alcool de polyvinyle et est incolore.

Exemple 8.

On amène dans un récipient de polymérisation, en

combinaison avec un mélange liquide récupéré d'acétate de vinyle et de butanol tertiaire, de l'acétate de vinyle dans une quantité telle que le rapport en poids du butanol tertiaire à l'acétate de vinyle soit 0,85. On effectue la polymérisation continue sous une pression d'éthylène de 85 kg/cm<sup>2</sup> à une température de polymérisation de 60°C en présence de  $\alpha, \alpha'$ -azo-bis-butyronitrile comme catalyseur. Le pourcentage utilisé de catalyseur est 0,3% en poids par rapport à l'acétate de vinyle amené. Le liquide réactif retiré de façon continue du récipient de polymérisation est débarrassé de l'éthylène absorbé et ensuite transféré dans un séparateur de polymères. L'éthylène récupéré est recyclé jusqu'au récipient de polymérisation. Le liquide réactif est constitué en poids de 83,5 parties de copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle, de 80 parties de butanol tertiaire et de 51,6 parties d'acétate de vinyle n'ayant pas réagi. Le pourcentage d'éthylène dans le copolymère est 74,2 moles %. On ajoute au liquide 0,03 % en poids d'acétate cuprique normal et le système est transféré dans un séparateur de polymères. A 117°C et à 610 mm de mercure, l'acétate de vinyle n'ayant pas réagi et le butanol tertiaire ont été enlevés du système et on retire de façon continue le copolymère restant. Le mélange liquide ainsi récupéré d'acétate de vinyle n'ayant pas réagi et de butanol tertiaire est recyclé jusqu'au récipient de polymérisation sans épuration intermédiaire de même que l'éthylène récupéré est recyclé.

Même si le rapport en poids du copolymère formé du butanol tertiaire utilisé atteint 10<sup>2</sup>, on ne décèle aucune accumulation de produits de réaction de l'acétate de vinyle avec le butanol.

Le copolymère ainsi préparé est saponifié en faisant varier les conditions de saponification comme il est spécifié dans le tableau A et on obtient de ce copolymère des produits



saponifiés ayant les degrés de saponification montrés dans le tableau A. Les produits saponifiés ayant des degrés de saponification supérieurs à 90 moles % sont respectivement façonnés sous forme de films de 25 microns d'épaisseur. Le nombre 5 d'yeux de poisson apparaissant dans chacun de ces films est inférieur à 10 dans 100 cm<sup>2</sup>.

Tableau A

Contenu d'éthylène dans le polymère (moles %)	74,2	74,2	74,2	74,2	74,2	74,2	74,2
Solvant dans le système de saponification	méthanol 30% en poids t-butanol 70% en poids	méthanol 40% en poids toluène 60% en poids	éthanol 32% en poids t-butanol 68% en poids	méthanol 50% en poids toluène 50% en poids	éthanol 40% en poids benzène 60% en poids	t-butanol 100% en poids	n-propanol 50% en poids toluène 50% en poids
Concentration de copolymère au début de la réaction (% en poids)	20,5	21,0	20,7	22,0	22,0	22,0	21,5
Temps de saponification (heures)	3,1	3,0	5,0	3,0	5,0	2,0	6,5
Rapport moléculaire* NaOH	0,7	0,6	1,0	0,8	0,8	0,4	0,8
Température de saponification (°C)	65	60	65	63	65	70	70
Degré de saponification du produit saponifié (moles %)	85,8	90,8	96,3	97,4	88,2	42,2	95,1
Coloration du produit saponifié ** (pastille)	47	46	49	49	48	-	47
Nombre d'yeux de poisson dans un film de 25 $\mu$ préparé par formage par fusion du produit saponifié (par 100 cm <sup>2</sup> )	-	<10	<10	<10	-	-	<10

\* Rapport moléculaire de la soude caustique utilisée au groupe acétique contenu dans le copolymère.

\*\* Basée sur la valeur de stimulation Z mesurée par coloration de la surface par un procédé de réflexion et indiquée selon JIS Z 8701.

Comme il apparaît des valeurs de stimulation Z montrées sur le tableau A ci-dessus, on peut à peine observer une légère coloration dans les pastilles préparées à partir des produits saponifiés du copolymère obtenu dans cet exemple.

Exemple 9.

Le copolymère préparé en répétant le processus de l'exemple 7 est dissous dans un mélange de solvant constitué en poids de 75 parties de méthanol et de 25 parties de butanol secondaire, de telle façon que la concentration du polymère soit 23% en poids. On ajoute à la solution de copolymère ainsi préparée du méthylate de sodium en une quantité telle que le rapport moléculaire du méthylate de sodium au groupe acétique contenu dans le copolymère soit 0,03. On effectue la saponification à 60°C pendant deux heures. Le produit saponifié résultant a un degré de saponification de 95,6 moles % et une viscosité intrinsèque ( $\eta$ ) de 0,120 l/g mesurée dans du phénol contenant 15% d'eau en poids. La valeur de stimulation Z de la pastille préparée à partir du produit saponifié est 46 et on n'y observe aucune coloration.

Même lorsque le rapport en poids du copolymère formé au butanol tertiaire utilisé atteint  $2 \cdot 10^2$ , on ne peut déceler aucune accumulation de produits de réaction de l'acétate de vinyle avec le butanol tertiaire dans le mélange liquide récupéré d'acétate de vinyle et de butanol tertiaire. Le nombre d'yeux de poisson apparaissant sur le film de 25 microns d'épaisseur préparé à partir du produit saponifié est seulement de 5 par  $100 \text{ cm}^2$  et on n'observe aucune incorporation d'alcool de polyvinyle dans le produit saponifié.

Exemple 10.

On répète l'exemple 4, sauf que le solvant dans la saponification de l'acétate de vinyle varie chaque fois en étant soit de l'éthanol, soit du n-propanol, soit du n-  
5 butanol, soit de l'iso-butanol, soit du butanol secondaire. On obtient dans chaque cas, comme dans l'exemple 4, un acétate de polyvinyle saponifié ayant un degré de saponification de 97,99%. Tous les produits sont complètement incolores.

- R É S U M É -

10 L'invention a pour objet un procédé pour préparer de l'acétate de polyvinyle ou un copolymère d'acétate de vinyle et d'éthylène entièrement ou partiellement saponifié, comprenant les stades suivants: polymériser l'acétate de vinyle seul ou avec de l'éthylène dans un solvant organique  
15 en présence d'un catalyseur de polymérisation connu pour former de l'acétate de polyvinyle ou un copolymère d'acétate de vinyle et d'éthylène ne contenant pas plus de 80 moles % d'éthylène, chauffer le mélange réactif résultant pour faire évaporer le solvant organique, ajouter au produit polymère  
20 une quantité au moins équimoléculaire au radical acétique dans le polymère d'un alcool aliphatique saturé de rang inférieur et saponifier le produit en présence d'un catalyseur alcalin, le procédé étant caractérisé par les points suivants, considérés isolément ou en combinaison :

25 1°/ la polymérisation est effectuée dans du butanol tertiaire comme solvant organique jusqu'à ce que la transformation de l'acétate de vinyle en polymère atteigne 15 à 90% en poids, de l'acétate cuprique normal ou basique étant ajouté au mélange réactif ainsi obtenu, l'ensemble étant ensuite  
30 chauffé, le monomère d'acétate de vinyle et le butanol tertiaire étant évaporés et récupérés ;

2°/ le monomère d'acétate de vinyle et le butanol tertiaire sont recyclés lorsqu'ils sont récupérés et ils sont

utilisés pour un cycle suivant ;

3°/ la réaction de polymérisation est arrêtée lorsque la transformation de l'acétate de vinyle en polymère atteint 20-80% ;

5 4°/ le contenu d'éthylène du copolymère d'acétate de vinyle et d'éthylène est au-dessous de 61 moles % ;

5°/ l'alcool de rang inférieur qui doit être ajouté dans l'étape de saponification est choisi dans les alcools aliphatiques saturés ayant moins de 4 atomes de carbone ;

10 6°/ l'alcool de rang inférieur est du méthanol ;

7°/ le chauffage pour évaporer l'acétate de vinyle et le butanol tertiaire est effectué à une température supérieure au point d'ébullition de l'acétate de vinyle sous la pression choisie dans l'étape de chauffage, mais inférieure à 150°C ;

15 8°/ le rapport en poids du butanol tertiaire à l'acétate de vinyle s'étage de 0,1 à 7 dans la solution de polymérisation de l'acétate de vinyle.

Fig. 1

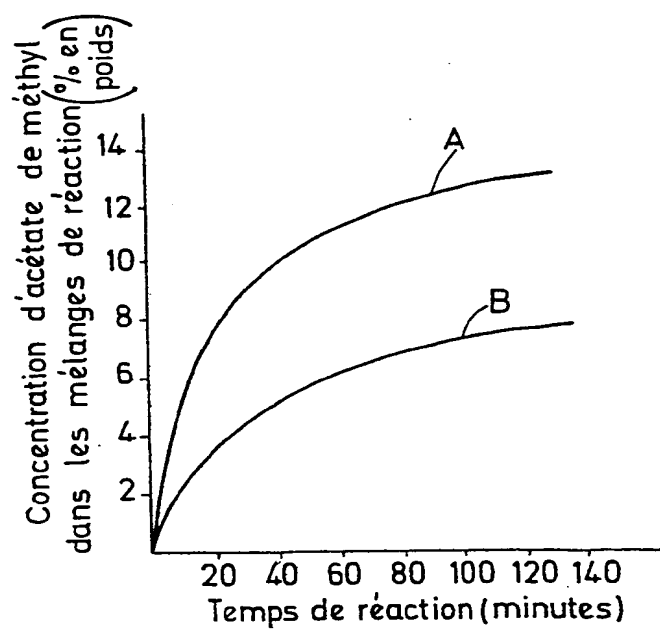


Fig. 2

